

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2001年12月14日
Date of Application:

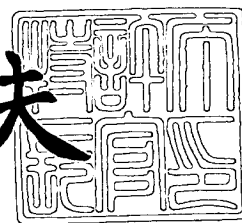
出願番号 特願2001-382029
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2001-382029]

出願人 三菱化学株式会社
Applicant(s):

2003年 8月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3070789

【書類名】 特許願

【整理番号】 J08054

【提出日】 平成13年12月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 20/20
F25B 17/08

【発明の名称】 吸着ヒートポンプ

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式
会社内

【氏名】 垣内 博行

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学
株式会社内

【氏名】 武脇 隆彦

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式
会社内

【氏名】 山崎 正典

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学
株式会社内

【氏名】 渡辺 展

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市喜田町 3 - 1 0 4 - 1 1 0 3

【氏名】 稲垣考治

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県岡崎市上地 3 - 3 5 - 7

【氏名】 小坂 淳

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県安城市横山町毛賀知 5 8 - 4

【氏名】 井上誠司

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市半城土町大湫 3 5 - 3

【氏名】 井上 哲

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 吸着ヒートポンプ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 吸着質、(b) 吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部、(c) 該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部、及び (d) 該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、

(1) 吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとを含むゼオライトを含み、

(2) 吸着材が、吸脱着部の吸着操作時相対水蒸気圧 $\phi 2$ が 0.115 以上 0.18 以下、吸脱着部の脱着操作時相対水蒸気圧 $\phi 1$ が 0.1 以上 0.14 以下である領域に、下記式で求められる吸着材の吸着量差が 0.15 g/g 以上となる範囲を有する水蒸気吸着材である、
ことを特徴とする吸着ヒートポンプ。

吸着量差 = $Q 2 - Q 1$

ここで、

$Q 1$ = 吸脱着部の脱着操作温度 ($T 3$) で測定した水蒸気脱着等温線から求めた $\phi 1$ における吸着量

$Q 2$ = 吸脱着部の吸着操作温度 ($T 4$) で測定した水蒸気吸着等温線から求めた $\phi 2$ における吸着量

但し、

$\phi 1$ (吸脱着部の脱着操作時相対水蒸気圧) = 該凝縮器を冷却する冷媒温度 ($T 2$) の平衡水蒸気圧 / 該吸脱着部を加熱する熱媒温度 ($T 1$) での平衡水蒸気圧

$\phi 2$ (吸脱着部の吸着操作時相対水蒸気圧) = 蒸発部で生成される冷熱温度 ($T 0$) の平衡蒸気圧 / 該吸脱着部を冷却する冷媒温度 ($T 2$) の平衡蒸気圧
(ここで、 $T 0 = 5 \sim 10^\circ\text{C}$ 、 $T 1 = T 3 = 90^\circ\text{C}$ 、 $T 2 = T 4 = 40 \sim 45^\circ\text{C}$ とする)

【請求項 2】

$T 0$ が 10°C 、 $T 2$ が 40°C である請求項 1 に記載の吸着ヒートポンプ

【請求項 3】

T 0 が 5℃、T 2 が 40℃である請求項 1 に記載の吸着ヒートポンプ

【請求項 4】

T 0 が 10℃、T 2 が 45℃である請求項 1 に記載の吸着ヒートポンプ

【請求項 5】

$\phi 1$ 及び $\phi 2$ が 0.115 以上 0.18 以下の範囲にあり、 $\phi 1$ が $\phi 2$ と等しいかそれ以上である領域に、該吸着量差が 0.15 g/g 以上でとなる範囲を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 6】

ゼオライトが、骨格構造にヘテロ原子を含有することを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 7】

ゼオライトのアルミニウムとリンとヘテロ原子との存在割合が、

$$0.001 \leq x \leq 0.3$$

(x = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するヘテロ原子のモル比)

$$0.3 \leq y \leq 0.6$$

(y = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するアルミニウムのモル比)

$$0.3 \leq z \leq 0.6$$

(z = 骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するリンのモル比)

であることを特徴とする請求項 6 に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 8】

ゼオライトが、フレームワーク密度が $10.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$ 以上、 $16.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$ 以下のゼオライトであることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項 9】

吸着材が、吸脱着部に固定化されていることを特徴とする請求項 1～8 のいずれ

か1項に記載の吸着ヒートポンプ。

【請求項10】

請求項1～9のいずれかに記載の吸着ヒートポンプを備えた車内空調装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の吸着材を用いた吸着ヒートポンプに関する。

特に、自動車に搭載するのに適した吸着ヒートポンプに関する。

【0002】

【従来の技術】

吸着ヒートポンプにおいては、吸着質、例えば水を吸着した吸着材を再生するために、吸着材を加熱して吸着質を脱着させ、乾燥した吸着材を吸着質の吸着に使用する温度まで冷却して再度吸着質の吸着に使用する。コジェネレーション機器、燃料電池、自動車エンジンの冷却水や太陽熱などによって得られる100℃以下、更には60℃～90℃の低温排熱を用いて冷熱を発生させる吸着ヒートポンプが求められている。中でも、排熱が大量に発生する自動車ではその実用化が強く求められている。

【0003】

例えば、自動車など、排熱温度が約85～95℃、かつ冷却に用いる周囲の温度が約35～45℃の場合、吸着ヒートポンプが十分に作動するためには、吸着材が吸着質を低相対水蒸気圧で吸脱着する必要がある、また使用する吸着材を少量にして装置を小型化するためには吸脱着量が多い吸着材が必要である。そして吸着質の脱着（吸着材の再生）に低温の熱源を利用するためには脱着温度が低い必要がある。すなわち吸着ヒートポンプに用いる吸着材として（1）吸着質を低い相対水蒸気圧で吸脱着し、（2）吸脱着量が多い吸着材、が望まれている。吸着ヒートポンプに用いる吸着材として、各種の吸着材の使用が検討されているが、種々の問題点があり、上記の様な吸着材は見いだされていない。

【0004】

尚、吸着ヒートポンプ用吸着材の吸着特性の温度依存性が重要であることは既

に報告されており（化学工学論文集、第19巻、第6号（1993）、P1165-1170）、大きな温度依存性を示すSG3（富士シリシア社製）と、示さないSG1（同）が報告されている。

また、多孔質リン酸アルミニウム系モレキュラーシーブである AlPO_4-5 の吸着性能が温度に依存することが報告されており、具体的には 25°C と 30°C の吸着性能が示されている（Colloid Polym Sci 277 (1999) p83-88）。同様に AlPO_4-5 の温度依存性が報告されており、 20°C 、 25°C 、 30°C 、 35°C 、 40°C の吸着過程での吸着等温線が記載されている（第16回ゼオライト研究発表会講演予稿集p91；平成12年11月21日、22日）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、実用上有効な吸着性能を有する吸着ヒートポンプを提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ヒートポンプの吸脱着部の操作温度が吸着質の吸着時と脱着時で異なることに着目し、鋭意検討した結果、（1）吸着操作時の吸脱着部温度における吸着等温線及び、（2）脱着操作時の吸脱着部温度における脱着等温線から求められる特定の吸着量差が、ある範囲にある吸着材を用いたヒートポンプが、実用上有効な吸着性能を有するとの知見を得、本発明に到達した。

即ち、本発明の要旨は、下記のとおりである。

（a）吸着質、（b）吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部、（c）該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部、及び（d）該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、

（1）吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとを含むゼオライトを含み、

（2）吸着材が、吸脱着部の吸着操作時相対水蒸気圧 ϕ_2 が 0.115 以上 0.18 以下、吸脱着部の脱着操作時相対水蒸気圧 ϕ_1 が 0.1 以上 0.14 以下である領域に、下記式で求められる吸着材の吸着量差が 0.15 g/g 以上となる範囲を有する水蒸気吸着材である、

ことを特徴とする吸着ヒートポンプ。

吸着量差 = $Q_2 - Q_1$

ここで、

Q_1 = 吸脱着部の脱着操作温度 (T_3) で測定した水蒸気脱着等温線から求めた ϕ_1 における吸着量

Q_2 = 吸脱着部の吸着操作温度 (T_4) で測定した水蒸気吸着等温線から求めた ϕ_2 における吸着量

但し、

ϕ_1 (吸脱着部の脱着操作時相対水蒸気圧) = 該凝縮器を冷却する冷媒温度 (T_2) の平衡水蒸気圧 / 該吸脱着部を加熱する熱媒温度 (T_1) での平衡水蒸気圧

ϕ_2 (吸脱着部の吸着操作時相対水蒸気圧) = 蒸発部で生成される冷熱温度 (T_0) の平衡蒸気圧 / 該吸脱着部を冷却する冷媒温度 (T_2) の平衡蒸気圧
(ここで、 $T_0 = 5 \sim 10^\circ\text{C}$ 、 $T_1 = T_3 = 90^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = T_4 = 40 \sim 45^\circ\text{C}$ とする)

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について更に詳細に説明する。

＜吸着ポンプの構造＞

まず、吸着ヒートポンプの構造を図1に示した吸着ヒートポンプを例に説明する。

【0008】

吸着ヒートポンプは、吸着質、吸着質を吸脱着可能な吸着材が充填され、吸着質の吸脱着により発生した熱を熱媒に伝達する吸脱着部（吸着塔1および2、以下、吸脱着部を吸着塔ということがある）と、吸着質の蒸発により得られた冷熱を外部へ取り出す蒸発部（蒸発器4）と、吸着質の凝縮により得られた温熱を外部へ放出する凝縮部（凝縮器5）から主として構成されている。

【0009】

蒸発器4は内部が略真空に保たれた状態で冷媒（本実施形態では、水）が封入されており、この蒸発器4内には室内器300にて室内に吹き出す空気と熱交換

した熱媒体（本実施形態では、水にエチレングリコール系の不凍液を混合した流体）と冷媒とを熱交換させるための熱交換器 43 が設けられている。

吸着塔 1 および 2 は、表面に吸着剤が接着・充填された熱交換器が収納されており、凝縮器 5 は吸着塔 1, 2 から脱離した蒸気冷媒（水蒸気）を外気等にて冷却された熱媒体にて冷却凝縮させるための熱交換器 53 が収納されている。

【0010】

吸着材が充填された吸着塔 1 及び 2 は、吸着質配管 30 により相互に接続され、該吸着質配管 30 には制御バルブ 31～34 が設けられる。尚、吸着質は吸着質配管内で吸着質の蒸気または吸着質の液体及び蒸気との混合物として存在する。

吸着質配管 30 には蒸発器 4 及び凝縮器 5 が接続されている。吸着塔 1 及び 2 は蒸発器 4、凝縮器 5 の間に並列に接続されており、凝縮器 5 と蒸発器 4 の間には、凝縮器にて凝縮された吸着質（好適には、再生された凝縮水）を蒸発器 4 に戻すための戻し配管 3 を設ける。なお、符号 41 は蒸発器 4 からの冷房出力となる冷水の入口、符号 51 は凝縮器 5 に対する冷却水の入口である。符号 42 及び 52 はそれぞれ冷水及び冷却水の出口である。また、冷水配管 41 及び 42 には、室内空間（空調空間）と熱交換するための室内機 300 と、冷水を循環するポンプ 301 が接続されている。

【0011】

吸着塔 1 には熱媒配管 11 が、吸着塔 2 には熱媒配管 21 がそれぞれ接続され、該熱媒配管 11 及び 21 には、それぞれ切り替えバルブ 115 及び 116 並びに 215 及び 216 が設けてある。また、熱媒配管 11 及び 21 はそれぞれ吸着塔 1 及び 2 内の吸着材を加熱または冷却するための加熱源または冷却源となる熱媒を流す。熱媒は、特に限定されず、吸着塔内の吸着材を有効に加熱・冷却できればよい。

【0012】

温水は切り替えバルブ（3方弁）115、116、215、及び 216 の開閉により、入口 113 及び／又は 213 より導入され、各吸着塔 1 及び／又は 2 を通過し、出口 114 及び／又は 214 より導出される。冷却水も同様の切り替え

バルブ 115、116、215、及び 216 の開閉により、入口 111 及び／又は 211 より導入され、各吸着器 1 及び／又は 2 を通過し、出口 112 及び／又は 212 より導出される。

【0013】

また蒸発器 4 と吸着塔 1、2 とをつなぐ冷媒配管および凝縮器 5 と吸着塔 1、2 とをつなぐ冷媒配管のそれぞれには各冷媒配管を開閉する制御弁 31～34 が設けられており、これら制御弁 31～34、熱媒体を循環させるポンプ 301、および熱媒体流れを制御する 3 方弁 115、116、215、216 は電子制御装置（図示せず）により制御されている。

【0014】

また、熱媒配管 11 及び／又は 21 には、外気と熱交換可能に配設された室外機、温水を発生する熱源、熱媒を循環するポンプ（いずれも図示せず）が接続されている。熱源としては特に限定されず、例えば自動車エンジン、ガスエンジンやガスタービンなどのコジェネレーション機器および燃料電池などが挙げられ、また、自動車用として用いる時には、自動車エンジン、自動車用燃料電池が好ましい熱源の例として挙げられる。

【0015】

<吸着ヒートポンプ作動概要>

次に、本実施形態に係る空調装置（吸着式ヒートポンプ）の作動の概略を述べる。ポンプ 301 を作動させて室内器 300 と蒸発器 4 との間で熱媒体を循環させることにより、蒸発器 4 内の液冷媒（好適には、水）を蒸発させて熱媒体を冷却し、室内に吹き出す空気を冷却する。これと同時に、2 台の吸着塔 1、2 のうちいずれか一方の吸着塔が吸着工程となり、他方側の吸着塔が脱離工程（再生工程）となるように制御弁 31～34、および 3 方弁 115、116、215、216 を切り替える。

【0016】

具体的に言えば、第 1 の吸着塔 1 を吸着工程とし第 2 の吸着塔 2 を脱離工程とする場合には、制御弁 31 を開き、かつ、制御弁 33 を閉じた状態で、3 方弁 115 を冷却水入口 111 側に、3 方弁 116 を冷却水出口 112 側に連通させる

と同時に、制御弁 32 を閉じ、かつ、制御弁 34 を開いた状態で、3 方弁 215 を温水入口 213 側に、3 方弁 216 を温水出口 214 側に連通させる。

【0017】

これにより蒸発器 4 にて蒸発した冷媒（水蒸気）が第 1 の吸着塔 1 内に流入してその中の吸着材に吸着されるとともに、この吸着材の温度は入口 111 からの冷却水により外気温度程度相当に保たれる。

一方第 2 の吸着塔 2 には、熱源（車両用に適用した場合は走行用エンジン）にて加熱された温水が温水入口 213 より供給されるので、第 2 の吸着塔内の吸着材は吸着工程時に吸着した冷媒を脱離する。そして脱離した冷媒（水蒸気）は凝縮器 5 にて冷却されて凝縮再生される。

【0018】

所定時間経過後、制御弁 31～34、および 3 方弁 115, 116, 215, 216 を切り替えることで、第 1 の吸着塔 1 を脱離工程に、第 2 の吸着塔 2 を吸着工程に切り替えることができる。このような切り替えを所定時間毎に繰り返すことで、連続的な冷房作動を行うことができる。

<吸着材>

本発明の吸着材は、吸脱着部の吸着操作時相対水蒸気圧 $\phi 2$ が 0.115 以上 0.18 以下、吸脱着部の脱着操作時相対水蒸気圧 $\phi 1$ が 0.1 以上 0.14 以下である領域に、下記式で求められる吸着材の吸着量差が 0.15 g/g 以上となる範囲を有する水蒸気吸着材である。

【0019】

$$\text{吸着量差} = Q2 - Q1$$

ここで、

$Q1$ = 吸脱着部の脱着操作温度（ $T3$ ）で測定した水蒸気脱着等温線から求めた $\phi 1$ における吸着量

$Q2$ = 吸脱着部の吸着操作温度（ $T4$ ）で測定した水蒸気吸着等温線から求めた $\phi 2$ における吸着量

但し、

$\phi 1$ （吸脱着部の脱着操作時相対水蒸気圧）＝該凝縮器を冷却する冷媒温度

(T2) の平衡水蒸気圧／該吸脱着部を加熱する熱媒温度 (T1) での平衡水蒸気圧

$\phi 2$ (吸脱着部の吸着操作時相対水蒸気圧) = 蒸発部で生成される冷熱温度 (T0) の平衡蒸気圧／該吸脱着部を冷却する冷媒温度 (T2) の平衡蒸気圧 (ここで、 $T0 = 5 \sim 10^\circ\text{C}$ 、 $T1 = T3 = 90^\circ\text{C}$ 、 $T2 = T4 = 40 \sim 45^\circ\text{C}$ とする)

本発明の吸着材の吸着量差は、上記で特定されるが、より好ましい吸着材は、以下の (A) ～(C) のいずれかの条件で特定される吸着材である。

【0020】

(A) T0 が 10°C 、T2 が 40°C

(B) T0 が 5°C 、T2 が 40°C

(C) T0 が 10°C 、T2 が 45°C

以下、上記の如き吸着材の性能について、図1を参照して説明する。

まず、図1において、制御バルブ31及び34を閉鎖、制御バルブ32及び34を解放) のケースで説明する。

【0021】

このケースでは、蒸発器4から供給される水蒸気を吸着して、吸着塔2に充填された吸着材は発熱する。この時、吸着塔2は熱媒パイプ211、21から流通される熱媒 (例えば、冷却水) によって冷却、徐熱される。尚、この時の吸着塔2 (吸脱着部) を冷却する、パイプ211から供給される熱媒 (冷却水) の温度をT2とする。

【0022】

一方、冷熱を生成する目的で蒸発器4の温度は制御される。この時、吸着側相対水蒸気圧 $\phi 2$ は下記式で定義される。

吸着側相対水蒸気圧 $\phi 2$ = 平衡水蒸気圧 (T0) ／平衡水蒸気圧 (T2)

平衡水蒸気圧 (T0) : 蒸発器4の温度T0における平衡水蒸気圧

平衡水蒸気圧 (T2) : 吸着塔2の熱媒温度T2の平衡水蒸気圧

一方、同時に吸着塔1は脱着 (再生) 過程にあり、吸着塔1に充填された吸着材は再生熱源 (吸脱着部を加熱する熱媒の温度。この温度をT1とする) によっ

て再生される。凝縮器 5 は熱媒パイプ 51 を通じて供給される冷却水で冷却され、水蒸気を凝縮させる。この時、脱着側相対水蒸気圧 $\phi 1$ は下記式で決まる。

【0023】

脱着側相対水蒸気圧 $\phi 1 = \text{平衡蒸気圧 (T 2)} / \text{平衡蒸気圧 (T 1)}$

平衡蒸気圧 (T 2) : 凝縮器 5 の温度の平衡蒸気圧

(=吸着塔 2 の熱媒温度 T 2 の平衡蒸気圧)

平衡蒸気圧 (T 1) : 吸着塔 1 の再生熱源温度 (T 1) の平衡蒸気圧

ここで重要な点は、吸着塔は吸着時の温度と脱着（再生）時の温度が異なることである。従って、本発明においては、吸着量差を脱着時温度における脱着等温線と、吸着時温度における吸着等温線から求めるというものであり、具体的には、下記式により算出する。

【0024】

吸着量差 = $Q 2 - Q 1$

ここで、

$Q 1 = \text{脱着部の脱着操作温度 (T 3) で測定した水蒸気脱着等温線から求めた } \phi 1 \text{ における吸着量}$

$Q 2 = \text{吸脱着部の吸着操作温度 (T 4) で測定した水蒸気吸着等温線から求めた } \phi 2 \text{ における吸着量}$

但し、

$\phi 1 (\text{吸脱着部の脱着操作時相対水蒸気圧}) = \text{該凝縮器を冷却する冷媒温度 (T 2) の平衡水蒸気圧} / \text{該吸脱着部を加熱する熱媒温度 (T 1) での平衡蒸気圧}$

$\phi 2 (\text{吸脱着部の吸着操作時相対水蒸気圧}) = \text{蒸発部で生成される冷熱温度 (T 0) の平衡蒸気圧} / \text{該吸脱着部を冷却する冷媒温度 (T 2) の平衡蒸気圧}$
(ここで、 $T 0 = 5 \sim 10^\circ\text{C}$ 、 $T 1 = T 3 = 90^\circ\text{C}$ 、 $T 2 = T 4 = 40 \sim 45^\circ\text{C}$ とする)

本発明の吸着材は、上記式で求められる吸着量差が 0.15 g/g 以上であり、好ましくは、 0.18 g/g 以上である。該吸着量差は大きいほど好ましいが、かかる性能を満足する入手可能な材料源から考慮して、通常 0.25 g/g 以

下程度である。又、吸着量差は大きいほど好ましいが、通常 0.50 g/g 以下、現実的には 0.40 g/g 以下、更には 0.35 g/g 以下である。

かかる吸着量差が 0.15 g/g 以上であることは、吸着ヒートポンプを自動車適用する場合を想定し、以下の検討に基づき導き出される。

<吸着時温度、脱着時温度>

まず、上述の通り、吸着量は吸着時の温度と脱着時の温度に依存するため、吸着時の温度における吸着等温線と、脱着時温度における脱着等温線を求める。

吸着時、吸着塔は吸着熱による発熱を抑えるために冷却水で冷却されるため、冷却水温度 (T_2) が、ほぼ吸着時温度 (T_4) となる。一方、脱着時、吸着塔は脱着熱が必要であり、温水温度 (T_1) が、脱着時温度 (T_3) となる。

【0025】

ところで、吸着ヒートポンプの熱媒温度は、(1) 温水温度は、エンジン冷却水で得られる温度なのでおよそ 90°C 、(2) 冷却温度は、外気との熱交換で得られる温度なのでおよそ $40^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 、(3) 冷風を作るために必要な冷水温度は、およそ $5 \sim 10^\circ\text{C}$ 、である。即ち、冷水温度は、日本における一般的な車種を前提とした場合でおよそ 10°C 、高級車ではおよそ 5°C が望まれる。また、冷却温度は、日本で 40°C 程度、外気温の高い地域などではおよそ 45°C 程度になる。

【0026】

従って、吸着温度 (T_4) は、およそ $40^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ 、脱着温度 (T_3) はおよそ 90°C となる。

本発明では、かかる吸着温度と脱着温度を、吸着材の性能を評価する指標として採用するものであり、吸着温度 $40^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ で得られる吸着等温線の少なくともいずれかの吸着等温線と、脱着温度が 90°C で得られる脱着等温線から、上記式に従って求められる吸着量差が 0.15 g/g 以上であることを満たすものである。

【0027】

<吸着量差>

上記吸着量差 (0.15 g/g 以上) は、下記に従って求められる。

即ち、吸着ヒートポンプの容量は、種々の車両のエンジンルーム調査から少なくとも15リットル以下であることが望ましいと考えられる。

次に、15リットル以下の容量の中に充填可能な吸着剤重量を求める。

【0028】

エンジンルームに載せるべき部品としては吸着塔本体、蒸発器、凝縮器および制御バルブ類がある。これらを概略一体に形成したアセンブリを15リットル以下の容量にする必要がある。我々の検討では、蒸発器と凝縮器とバルブ類の体格はおよそ4.5リットルで形成できると考えられる。従って吸着塔本体の容量はおよそ10.5リットル以下である。吸着塔内における吸着剤の充填率および吸着剤のかさ密度は、通常、それぞれ約30%、約0.6kg/リットルであるので、充填可能な吸着剤重量(W)は $10.5 \times 30\% \times 0.6 = 1.89\text{kg}$ 程度である。

【0029】

次に吸着剤に求められる特性について説明する。

一般に車両用エアコンに求められる定常冷房能力はおよそ3kWである。吸着式ヒートポンプでの冷房能力Rは次式Aで表される。

$$R = (W \cdot \Delta Q \cdot \eta_C \cdot \Delta H / \tau) \cdot \eta_h \quad (\text{式A})$$

ここでWは吸着塔1台(片側)に充填される吸着剤重量、 ΔQ は吸着時と脱離時の条件における平衡吸着量振幅で前記吸着量差($Q_2 - Q_1$)、 η_C は平衡吸着振幅 ΔQ に対する切り替え時間内の実際の吸着振幅の割合を示す吸着振幅効率、 ΔH は水の蒸発潜熱、 τ は吸着工程と脱離工程との切り替え時間、 η_h は吸着剤や熱交換器が温水温度と冷却水温度との間を温度変化することによるヒートマス損失を考慮したヒートマス効率、を示す。

【0030】

Rは前述のように3kW、Wは $1.89\text{kg}/2 = 0.95\text{kg}$ である。また我々の過去の検討から、 τ はおよそ60secが適当であり、 ΔH 、 η_C 、 η_h の値はそれぞれおよそ2500kJ/kg、0.6、0.85であることが得られているので(式A)から ΔQ を求めると、

$$\Delta Q = R/W / \eta_C / \Delta H \cdot \tau / \eta_h = 3.0 / 0.95 / 0.6 / 2500 \cdot 60 / 0.85 = 0.149\text{kg/kg}$$
となる。すなわち自動車用吸着式ヒートポンプに用いる吸着剤としては、

$\Delta Q \geq 0.15 \text{ g/g}$ の特性が満足するのが好ましい。

【0031】

以上、自動車への適用を前提に説明したが、上記の特性を満足するものであれば定置用など他の用途にも十分適用可能であることは言うまでもない。

尚、上記本発明の吸着量差は、吸脱着部の吸着操作時相対水蒸気圧 $\phi 2$ が 0.115 以上 0.18 以下、吸脱着部の脱着操作時相対水蒸気圧 $\phi 1$ が 0.1 以上 0.14 以下の範囲において満足されるものである。この範囲は、吸着ヒートポンプの操作相対水蒸気圧の範囲に概ね相当する。

【0032】

又、 $\phi 1$ 及び $\phi 2$ が 0.115 以上 0.18 以下の範囲にあり、 $\phi 1$ が $\phi 2$ と等しいかそれ以上である領域に、該吸着量差が 0.15 g/g 以上となる範囲を有する場合、吸着ヒートポンプとしてこれまで稼働しないと考えられていた厳しい温度条件でも作動することから有利である。

<吸着材材料>

本発明の特徴の一つである吸着材は、骨格構造にアルミニウムとリンとを含むゼオライトを含有することである。ここでいうゼオライトは天然のゼオライトでも人工のゼオライトでもよく、例えば人工のゼオライトでは International Zeolite Association (IZA) の規定によるアルミノシリケート類、アルミノフォスフェート類などが含まれる。

【0033】

中でも、親水性の付与のためにアルミニウム、リンの一部をヘテロ原子で置換した、骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトが好ましい。ヘテロ原子としては、ケイ素、リチウム、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、砒素、スズ、カルシウム、または硼素等が挙げられる。

【0034】

ヘテロ原子が、ケイ素、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、鉄、コバルト、亜鉛、ガリウム、または硼素であるのが好ましく、特にケイ素であるのが最も

好ましく、これは通称 S A P O と称されている。これらヘテロ原子は骨格内のアルミニウム、リンと二種類以上置換されていても良い。

本発明で吸着材として用いる好ましいゼオライトとしては、骨格構造にアルミニウムとリンとヘテロ原子を含むゼオライトであって、下記式(1)、(2)および(3)で表される原子の存在割合を有するものが好ましい。

【0035】

$$0.001 \leq x \leq 0.3 \quad \dots (1)$$

(式中、 x は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するヘテロ原子のモル比を示す)

$$0.3 \leq y \leq 0.6 \quad \dots (2)$$

(式中、 y は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するアルミニウムのモル比を示す)

$$0.3 \leq z \leq 0.6 \quad \dots (3)$$

(式中、 z は骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子の合計に対するリンのモル比を示す)

そして、上記原子の存在割合のなかで、ヘテロ原子の存在割合が、下記式(4)

$$0.003 \leq x \leq 0.25 \quad \dots (4)$$

(式中、 x は上記と同義である)

で表されるものが好ましく、下記式(5)

$$0.005 \leq x \leq 0.2 \quad \dots (5)$$

(式中、 x は上記と同義である) で表されるものが更に好ましい。

【0036】

また、本発明で吸着材として用いるゼオライトは、そのフレームワーク密度が $10.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$ 以上 $16.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$ 以下であるのが好ましく、更に好ましくは $10.0 \text{ T}/1,000 \text{ \AA}^3$ 以上 $15.0/1,000 \text{ \AA}^3$ 以下の範囲のゼオライトである。ここでフレームワーク密度とは、ゼオライトの $1,000 \text{ \AA}^3$ あたりの酸素以外の骨格を構成する元素の数を意味し、この値はゼオライトの構造により決まるものである。

【0037】

このようなゼオライトの構造としては、IZAが定めるコードで示すと、AFG、MER、LIO、LOS、PHI、BOG、ERI、OFF、PAU、EAB、AFT、LEV、LTN、AEI、AFR、AFX、GIS、KFI、CHA、GME、THO、MEI、VFI、AFS、LTA、FAU、RHO、DFO、EMT、AFY、*BEA等があり、好ましくはAEI、GIS、KFI、CHA、GME、VFI、AFS、LTA、FAU、RHO、EMT、AFY、*BEAが挙げられる。

【0038】

フレームワーク密度は細孔容量と相関があり、一般的に、より小さいフレームワーク密度のゼオライトがより大きい細孔容量を有し、したがって吸着容量が大きくなる。また、現在合成されていないゼオライトも、合成された場合にフレームワーク密度がこの領域内であれば、本発明においての吸着材として好適に使用できると予想される。

【0039】

例えば、CHA構造のアルミノフォスフェートの場合はケイ素などの原子を骨格内に入れた、SAPO-34、ZYT-6として知られるシリコアルミノフォスフェートを用いる事により所望な吸着性能を持たせる事ができる。なおSAPO-34の合成方法は、米国特許第4440871号公報等に記載されている。ZYT-6の合成方法は、特公平4-37007、特公平5-21844、特公平5-51533号公報等に記載されている。

【0040】

また、ゼオライトがアルミノシリケートの場合は、骨格内のケイ素、アルミニウムの一部（アルミニウムの場合は全部もあり得る）が他の原子、例えば、マグネシウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ガリウム、スズ、硼素等に置換していてもよい。アルミノシリケートの場合にケイ素とアルミニウム（アルミニウム＋ヘテロ原子）のモル比が小さすぎると水蒸気吸着材として一般的に知られている13Xの場合のように、あまりにも低い湿度領域で急激に吸着されてしまい、また大きすぎる場合は疎水的すぎ

て水をあまり吸着しなくなる。そのため本発明で用いるゼオライトは、ケイ素／アルミニウムのモル比が4以上20以下であるのが好ましく、更に4.5以上18以下が好ましく、特に5以上16以下がさらに好ましい。

【0041】

これらのゼオライトは交換可能なカチオン種を持つものを含むが、その場合のカチオン種としては、プロトン、Li、Naなどのアルカリ元素、Mg、Caなどのアルカリ土類元素、La、Ce等の希土類元素、Fe、Co、Ni等の遷移金属等があげられ、プロトン、アルカリ元素、アルカリ土類元素、希土類元素が好ましい。さらにはプロトン、Li、Na、K、Mg、Caがより好ましい。本発明で用いる特に好ましい吸着材の一例としてSAPO-34が挙げられる。SAPO-34はCHA型（フレームワーク密度＝ $14.6\text{ T}/1,000\text{ \AA}^3$ ）のゼオライトであって、骨格構造のアルミニウムとリンとヘテロ原子（ケイ素）の合計に対する各成分の構成割合（モル比）は、ケイ素が0.03、アルミニウムが0.52リンが0.45である。ZYT-6も同様に好ましい。

【0042】

具体的には、SAPO-34（UOP社製）、ZYT-6（三菱化学製）を用いることができる。SAPO-34、ZYT-6はCHA型（フレームワーク密度＝ $14.6\text{ T}/1,000\text{ \AA}^3$ ）のゼオライトであって、酸素以外の骨格原子にしめるケイ素の割合は3モル％である。

尚、本発明の吸着材は、上記のゼオライトを含有し、上記の吸着量差を有すればよいが、ゼオライト自体が本発明で規定される吸着量差を有するのが好ましい。

【0043】

又、本発明で規定する吸着量差を達成する範囲において、ゼオライトを単独で用いても複数種併用しても良く、又、ゼオライト以外の吸着材、例えばシリカやアルミナ、活性炭、粘土等をゼオライトと組み合わせ用いてもよい。

＜運転方法＞

次に、図1を用いて吸着式ヒートポンプの運転方法について説明する。

【0044】

第 1 行程では制御バルブ 3 1 及び 3 4 を閉鎖、制御バルブ 3 2 及び 3 3 を解放し、吸着塔 1 において吸着質の脱着（再生）を、吸着塔 2 において吸着質の吸着（吸着工程）を行う。また、切り替えバルブ 1 1 5、1 1 6、2 1 5、及び 2 1 6 を操作し、熱媒パイプ 1 1 には温水を、熱媒パイプ 2 1 には冷却水を流通させる。

【0045】

吸着塔 2 を冷却する際には冷却塔等の熱交換器によって外気、河川水等と熱交換して冷やされた冷却水を熱媒パイプ 2 1 を通して導入し、通常 30～45℃程度に冷却される。また、制御バルブ 3 2 の開操作により蒸発器 4 内の水は蒸発し、水蒸気となって吸着塔 2 に流れ込み、吸着材に吸着される。蒸発温度での飽和蒸気圧と吸着材温度（一般的には 20～50℃、好ましくは 20～45℃、更に好ましくは 30～45℃）に対応した吸着平衡圧との差により水蒸気移動が行われ、蒸発器 4 においては蒸発の気化熱に対応した冷熱、即ち冷房出力が得られる。冷却水の温度と生成する冷水温度との関係から吸着側相対水蒸気圧 $\phi 2$ （ここで $\phi 2$ は生成する冷水温度における吸着質の平衡蒸気圧を、冷却水の温度における吸着質の平衡蒸気圧で除すことにより求める）が決定されるが、 $\phi 2$ は本発明で規定した吸着材が最大に水蒸気を吸着する相対水蒸気圧より大きくなるよう運転することが好ましい。 $\phi 2$ が本発明で規定した吸着材が最大に水蒸気を吸着する相対水蒸気圧より小さい場合には、吸着材の吸着能を有効に利用できず、運転効率が悪くなるからである。 $\phi 2$ は環境温度等により適宜設定することができるが、 $\phi 2$ における吸着量が通常 0.20 以上、好ましくは 0.24 以上、より好ましくは 0.29 以上となる温度条件で吸着ヒートポンプを運転する。尚、この吸着量は 25℃で測定される吸着等温線から求められる。

【0046】

再生工程にある吸着塔 1 は通常 40～100℃、好ましくは 50～98℃、更に好ましくは 60～95℃の温水により加熱され、前記温度範囲に対応した平衡水蒸気圧になり、凝縮器 5 の凝縮温度 20～50℃（これは凝縮器を冷却している冷却水の温度に等しい）での飽和蒸気圧で凝縮される。吸着塔 1 から凝縮器 5 へ水蒸気が移動し、凝縮されて水となる。水は戻し配管 3 により蒸発器 4 へ戻さ

れる。冷却水の温度と再生に利用される熱媒（温水）温度との関係から脱着側相対水蒸気圧 $\phi 1$ （ここで $\phi 1$ は冷却水の温度における吸着質の平衡蒸気圧を、再生に利用される熱媒（温水）温度における吸着質の平衡蒸気圧で除すことにより求める）が決定されるが、 $\phi 1$ は本発明で規定する吸着剤が急激に水蒸気を吸着する相対水蒸気圧より小さくなるよう運転することが好ましい。もし、 $\phi 1$ が本発明で規定する吸着剤が急激に水蒸気を吸着する相対水蒸気圧より大きいと、本発明で規定する吸着剤の優れた吸着量が有効に利用できないからである。 $\phi 1$ は環境温度等により適宜設定することができるが、 $\phi 1$ における吸着量が通常 0.1 以上、0.18 以下となる温度条件で吸着ヒートポンプを運転する。なお、 $\phi 1$ における吸着質の吸着量と $\phi 2$ における吸着質の吸着量との差が、通常 0.15 g/g 以上、好ましくは 0.18 g/g 以上となるように運転する。具体的には、 $T0$ が概ね 5 ～ 10 °C、 $T1$ 及び $T3$ が 90 °C、 $T2$ 及び $T4$ が 40 ～ 45 °C である。以上が第 1 行程である。

【0047】

次の第 2 行程では、吸着塔 1 が吸着工程、吸着塔 2 が再生工程となるように、制御バルブ 31 ～ 34 及び切り替えバルブ 115、116、215、及び 216 を切り替えることで、同様に蒸発器 4 から冷熱、即ち冷房出力を得ることができる。以上の第 1 及び第 2 工程を順次切り替えることで吸着ヒートポンプの連続運転を行う。

【0048】

なお、ここでは 2 基の吸着塔を設置した場合の運転方法を説明したが、吸着材が吸着した吸着質の脱着を適宜おこなうことにより、いずれかの吸着塔が吸着質を吸着できる状態を維持できれば吸着塔は何基設置してもよい。

尚、本発明の特定の性能を有する上記吸着材は、吸着ヒートポンプまたは除湿空調装置を代表とする、従来公知の各種の空調装置の吸着部に使用できる。

【0049】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例

により何ら限定されるものではない。

実施例 1

S A P O-34 (U O P 社製) を吸着等温線測定装置 (ベルソープ 18 : 日本ベル (株)) により測定した。S A P O-34 の 40℃での吸着過程の水蒸気吸着等温線を図 2 に示す。なお、吸着等温線の測定は、空気高温槽温度 50℃、吸着温度 40℃、初期導入圧力 3.0 t o r r、導入圧力設定点数 0、飽和蒸気圧 55.33 mm H g、平衡時間 500 秒で行った。一方、脱着過程の吸着等温線は磁気浮遊式天秤による吸着等温線測定装置 (日本ベル (株)) により測定した。脱着過程の吸着等温線の測定は、空気高温槽温度 120℃、脱着温度 90℃で 50 Torr ずつ水蒸気を排気して重量変化を測定した。結果を図 2 に示す。

【0050】

車載用空調装置として一般車を想定した場合、 $T_1 = 90^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 40^\circ\text{C}$ 、 $T_0 = 10^\circ\text{C}$ の条件が考えられる。この時、脱着側相対水蒸気圧 $\phi_1 = 0.11$ 、吸着側相対水蒸気圧 $\phi_2 = 0.17$ となり、 ϕ_1 と ϕ_2 における吸着量差は 0.21 g/g であることが判る。目標とする吸着量差 0.15 g/g を上回り、一般車に用いる車両用空調装置として十分機能することが判る。

【0051】

また、一般車よりも低温風が求められる高級車の場合、 $T_1 = 90^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 40^\circ\text{C}$ 、 $T_0 = 5^\circ\text{C}$ の条件が考えられる。この時、 $\phi_1 = 0.11$ と $\phi_2 = 0.12$ の間の吸着量は 0.20 g/g となり、目標とする吸着量差 0.15 g/g を上回り、高級車用空調装置として十分機能することが判る。

さらに、地域によっては、厳しい外部環境から冷却水温度 T_2 が 45℃程度まで上昇することが予測される。この時、 $T_1 = 90^\circ\text{C}$ で一般車並みの $T_0 = 10^\circ\text{C}$ を得る条件を考えてみる。ベルソープ 18 を用いて 45℃での吸着過程の吸着等温線を測定した。90℃の脱着過程の吸着等温線と併せて図 3 に示す。45℃での吸着等温線の測定は、空気高温槽温度 65℃、吸着温度 45℃、初期導入圧力 3.0 t o r r、導入圧力設定点数 0、飽和蒸気圧 55.33 mm H g、平衡時間 500 秒で行った。 $T_1 = 90^\circ\text{C}$ 、 $T_2 = 45^\circ\text{C}$ 、 $T_0 = 10^\circ\text{C}$ の場合、脱着側相対湿度 $\phi_1 = 0.14$ が吸着側相対湿度 $\phi_2 = 0.13$ を上回ってしまう

。この様に脱着側の相対水蒸気圧が吸着側の相対水蒸気圧より低くなる場合でも、温度依存性のある実施例 1 では吸着量差が 0.16 g/g 得られることがわかる。実施例 1 を水蒸気吸着材として用いた吸着ヒートポンプは高温地方でも十分作動することが判る。

【0052】

【発明の効果】

本発明の吸着ヒートポンプは、吸着材の吸脱着による水分吸着量の差が大きく、低温度で吸着材の再生（脱着）が可能になるため、従来に比べて低温の熱源で効率よく吸着ヒートポンプを駆動することができ、かつ吸着ヒートポンプをコンパクトにすることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

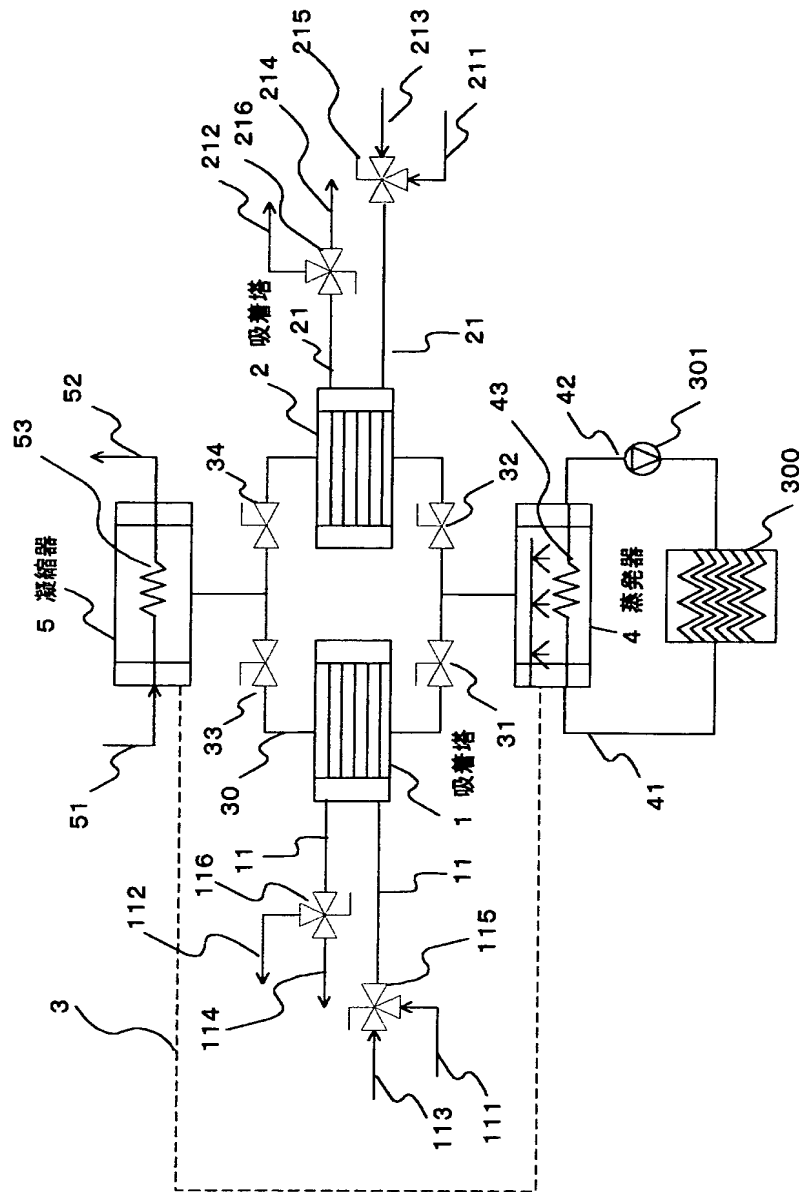
【図 1】 吸着ヒートポンプの概念図である。

【図 2】 S A P O-34 の 40°C の吸着過程、 90°C の脱着過程の水蒸気吸着等温線である。

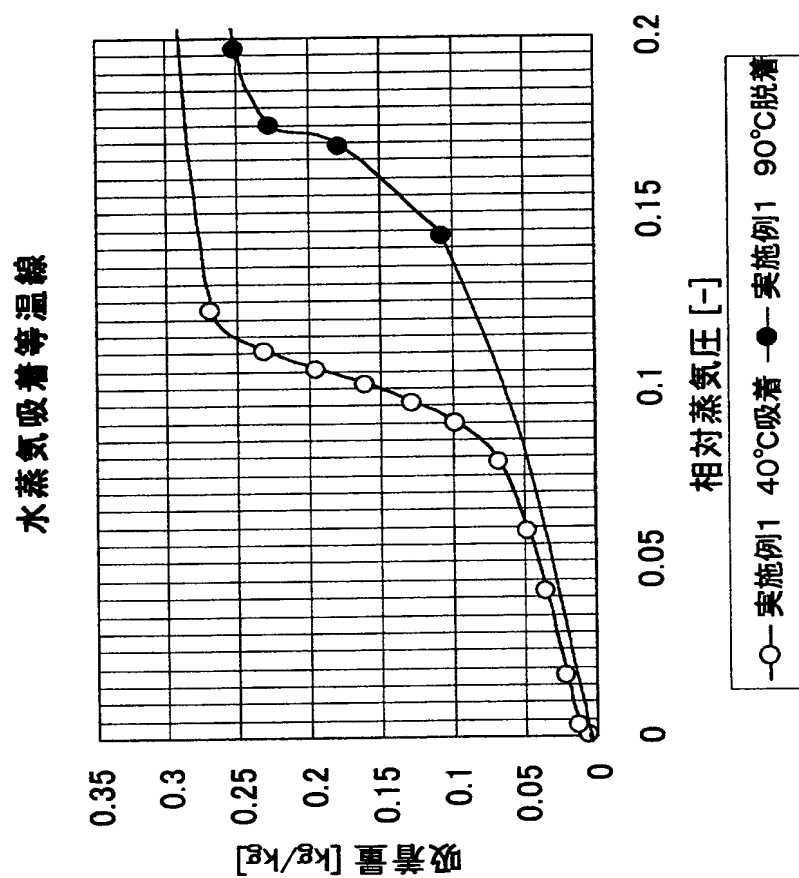
【図 3】 S A P O-34 の 45°C の吸着過程、 90°C の脱着過程の水蒸気吸着等温線である。

【書類名】 図面

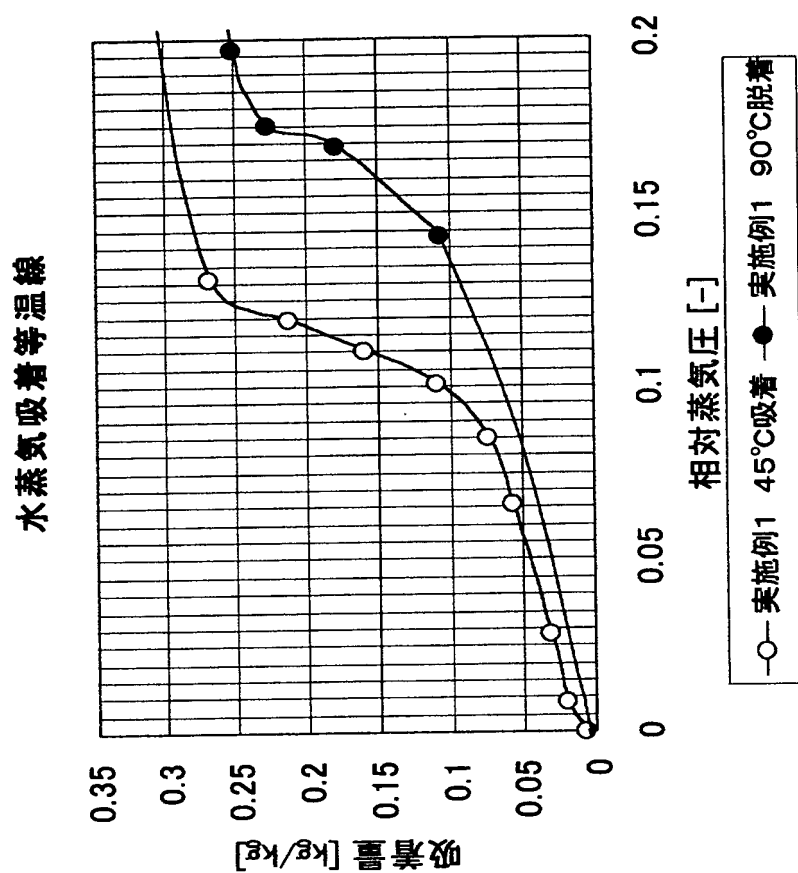
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

吸着材の吸脱着による水分吸着量の差が大きく、低温度で吸着材の再生（脱着）が可能で、低温の熱源で効率よく駆動する吸着ヒートポンプを提供する。

【解決手段】

（a）吸着質、（b）吸着質を吸脱着する吸着材を備えた吸脱着部、（c）該吸脱着部に連結された吸着質の蒸発を行う蒸発部、及び（d）該吸脱着部に連結された吸着質の凝縮を行う凝縮部とを備えた吸着ヒートポンプにおいて、

（1）吸着材が骨格構造にアルミニウムとリンとを含むゼオライトを含み、

（2）吸着材が、吸脱着部の吸着操作時相対水蒸気圧 $\phi 2$ が 0.115 以上 0.18 以下、吸脱着部の脱着操作時相対水蒸気圧 $\phi 1$ が 0.1 以上 0.14 以下である領域に、下記式で求められる吸着材の吸着量差が 0.15 g/g 以上となる範囲を有する水蒸気吸着材である、
ことを特徴とする吸着ヒートポンプ。

吸着量差 = $Q 2 - Q 1$

ここで、

$Q 1$ = 吸脱着部の脱着操作温度（ $T 3$ ）で測定した水蒸気脱着等温線から求めた $\phi 1$ における吸着量

$Q 2$ = 吸脱着部の吸着操作温度（ $T 4$ ）で測定した水蒸気吸着等温線から求めた $\phi 2$ における吸着量

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 3 8 2 0 2 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日

1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

氏 名

三菱化学株式会社